

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60—14148

⑤ Int. Cl.⁴
G 01 N 27/12

識別記号

庁内整理番号
6928—2G

⑬ 公開 昭和60年(1985)1月24日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ ガスセンサ

会社日本自動車部品総合研究所
内

① 特 願 昭58—123047

⑦ 発 明 者 向中野信一

② 出 願 昭58(1983)7月5日

西尾市下羽角町岩谷14番地株式
会社日本自動車部品総合研究所
内

⑧ 発 明 者 山元稔

西尾市下羽角町岩谷14番地株式
会社日本自動車部品総合研究所
内

⑩ 出 願 人 株式会社日本自動車部品総合研
究所

⑨ 発 明 者 服部正

西尾市下羽角町岩谷14番地株式

西尾市下羽角町岩谷14番地

⑪ 代 理 人 弁理士 伊藤求馬

明 細 書

1. 発明の名称

ガスセンサ

2. 特許請求の範囲

(1) 金属酸化物半導体よりなり、還元性ガスに感応する一対のガス感応体を基板上に形成するとともに、上記ガス感応体の一方はこれを水蒸気透過性かつ還元性ガス不透過性のガス阻止層で覆い、一方上記両ガス感応体の出力差よりガス濃度を知る測定回路を設けたことを特徴とするガスセンサ。

(2) 上記ガス阻止層は多孔質絶縁膜の外面にガス酸化触媒膜を形成してなる特許請求の範囲第1項記載のガスセンサ。

(3) 上記ガス感応体は、金属酸化物半導体たる酸化スズに貴金属たるパラジウムあるいは白金を添加してなるスラリーをセラミック基板上に印刷、焼成して形成した特許請求の範囲第1項記載のガスセンサ。

(4) 上記多孔質絶縁膜は粒径0.1μmない

し数十μmのアルミナ、酸化マグネシウム等の金属酸化物粉よりなるスラリーを上記ガス感応体の表面に印刷、焼成して形成した特許請求の範囲第2項記載のガスセンサ。

(5) 上記ガス酸化触媒膜は白金、パラジウム、ロジウムあるいはニッケル等の金属触媒の一種もしくは複数種をγ-アルミナ等の比表面積の大きな物質に担持せしめてなるスラリーを上記多孔質絶縁膜の表面に印刷、焼成して形成した一酸化炭素ガス酸化触媒膜である特許請求の範囲第2項記載のガスセンサ。

3. 発明の詳細な説明

本発明は金属酸化物半導体を使用して還元性ガスを検出するガスセンサに関するものである。

この種のセンサは車室等に設置して一酸化炭素(CO)ガスを検出することにより簡便に雰囲気汚染度を知る等の目的に使用されるが、雰囲気湿度によってセンサ出力が変動するという問題がある。

この問題を解決するために種々の提案がなされ

ており例えば水蒸気量に応じて抵抗値が減少するn型半導体と、水蒸気量に応じて抵抗値が増大するp型半導体とを接合して湿度による影響を相殺するようにしたガスセンサが提案されているが(特公昭50-10757号)、この場合には湿度に対して全く対称的な抵抗特性を有する半導体を得るのは実際上かなり困難である等の問題があり、製作が簡単でかつ精度の良いガスセンサは未だ実現していない。

本発明は上記問題点に鑑み、製作が簡単で、しかも湿度の影響を受けることなく正確にガス濃度を測定できるガスセンサを提供することを目的とするものである。

すなわち、本発明のガスセンサは金属酸化物半導体よりなり、還元性ガスに感応する一対のガス感応体を基板1上に形成するとともに、上記ガス感応体の一方はこれを水蒸気透過性かつ還元性ガス不透過性のガス阻止層で覆い、一方上記両ガス感応体の出力差よりガス濃度を知る測定回路を設けたものである。

ために形成したものである。

上記絶縁膜3bの表面はさらにガス酸化触媒膜4で覆つてある。

上記酸化触媒膜4は水蒸気を支障なく通過せしめるとともに還元性ガスは酸化して非還元性ガスに変換するもので、COガスを測定対象ガスとする場合にはPt、Pd、ロジウム(Rh)あるいはニッケル(Ni)等の金属触媒の一種もしくは複数をγ-アルミナ(γ - Al_2O_3)等の比表面積の大きな物質に担持せしめ、これをスラリー状となして絶縁膜3bの表面に印刷形成する。

なお、ガス感応体2a、2bからはそれぞれPtあるいは銀(Ag)よりなるリード用電極21、22、23、24が延出形成してある。上記電極21~24には後述する測定回路に至るリード線が接続される。

また、基板1の下面にはヒータ5が形成してあり、これによってガス感応体2a、2bはガスと反応するに十分な温度に保たれる。上記ヒータ5は酸化ルテニウム(RuO_2)抵抗体、カーボン

以下、図示の実施例により本発明を説明する。

第1図、第2図において、アルミナあるいはフエライト等のセラミックよりなる基板1の上面には間隔を置いてガス感応体2a、2bが形成してある。ガス感応体2a、2bは同一組成で、いずれも金属酸化物半導体たる酸化スズ(SnO_2)にパラジウム(Pd)あるいは白金(Pt)等の貴金属を添加して活性化した粉体に、シリカゾル等のバインダと溶剤を加えてスラリー状となし、これを基板1上に印刷、焼成して形成してある。

上記ガス感応体2a、2bはそれぞれ多孔質絶縁膜3a、3bで覆つてある。絶縁膜3a、3bは、いずれも粒径0.1 μm ~数 μm のアルミナ(Al_2O_3)あるいはマグネシア(MgO)等の金属酸化物粉を上記同様スラリー状となし、これを感応体2a、2bの表面に印刷形成したものであり、電気絶縁性を有し、かつ還元性ガスおよび水蒸気は支障なく通過する。

なお、ガス感応体2aを覆う絶縁膜3aは、両感応体2a、2bの湿度雰囲気をはば同じにする

抵抗体あるいはPTC抵抗体を基板1に印刷、焼成して形成する。ヒータ5にはリード用電極51、52により電力が供給される。

第3図には測定回路6を示す。ガス感応体2a、2bはそれぞれ測定回路6中の抵抗器61、62に直列に接続してあり、各接続点の分圧電圧Va、Vbがそれぞれ差動アンプ63の「+」入力端子、「-」入力端子に入力してある。これにより、測定回路6からは上記分圧電圧Va、Vbの差電圧Vcが出力される。図中Vsは電源である。

上記の如き構造を有するガスセンサの作動を以下に説明する。

第4図にはセンサを設けた雰囲気中の湿度変化に伴うガス感応体2a、2bの抵抗値変化を示す。図中線x、yはそれぞれ上記感応体2a、2bの抵抗値変化を示し、図より知られる如く、両感応体2a、2bの抵抗値変化の傾向はほぼ同じである。すなわち、同一の湿度変化領域(図中 ΔH)における感応体2a、2bの抵抗値変化分 ΔR_1 、 ΔR_2 はほぼ等しい。なお、図において両感応体

2a、2bの抵抗値に差が生じるのは酸化触媒膜4(第1図参照)の有無による。

上記の如く、感応体2a、2bの抵抗値変化分 ΔR_1 、 ΔR_2 はほぼ等しいから、測定回路6(第3図参照)の抵抗値61、62の抵抗値を適当に選択することにより、第5図に示す如く分圧電圧Va、Vbは湿度に関係なく一致せしめることができる。この結果、測定回路6の出力電圧Vcには湿度の影響はまったく現われず、電圧Vcは湿度に無関係にOVとなる。

ここで、還元性ガス(本実施例の場合はCOガス)濃度が変化すると、ガス濃度の増大に伴ってガス感応体2a、2bの抵抗値は減少する。COガスは酸化触媒膜4を通過する間にそのうちの大部分が酸化されてCO₂ガスに変換される。したがって感応体2bに到達するCOガスは感応体2aに比して少なくなり、この分、感応体2bの抵抗値の変化は小さい。

これにより、第6図に示す如く、ガス濃度の増大に伴って分圧電圧Vaの変化は分圧電圧Vb

のそれよりも大きく現われ、電圧Va、Vbの差電圧たる測定回路6の出力電圧Vcはガス濃度のみに依存して図示の如く一定方向に変化する。電圧Vcはガス濃度が300ppm以上になるとほとんど変化しなくなるが、COガスの検出域は通常50~100ppmであるから使用上問題とはならない。このように、本発明のガスセンサは基板上に還元性ガスに感応する一対のガス感応体を形成するとともに、ガス感応体の一方を多孔質絶縁膜を介して還元性ガスの酸化触媒膜で覆う構造として、一方のガス感応体へはガスの到達を阻止して水蒸気のみので到達を許し、しかして上記両ガス感応体の出力の差をとることによって湿度の影響を相殺して、正確な還元性ガスの濃度測定を可能としたものである。

また、本発明によれば特性の等しい同一組成のガス感応体を得ることは容易であり、しかもセンサ本体はセラミックの焼成体であるから製作が容易である。

なお、COガスの酸化触媒としては上記実施例

以外に、 γ -二酸化マンガ(γ -MnO₂)、酸化銀(AgO)および酸化銅(CuO)を主成分とした一般名ポプリカット触媒、酸化クロム(Cr₂O₃) + Al₂O₃系触媒、チタニア(TiO₂)系触媒、酸化鉄(Fe₂O₃) + Al₂O₃系触媒等が使用できる。

また、酸化触媒は測定対象ガスに応じて、例えばHCガスに対してはHC酸化触媒を使用する等、適当なものを選択すれば良い。

以上の如く、本発明は湿度の影響を受けることなく高精度で、かつ製作も容易な還元性ガスのガスセンサを実現したもので、特に車室等のCOガス濃度を測定して換気装置を作動させる等の用途に使用して最適である。

4. 図面の簡単な説明

第1図はセンサの全体断面図で、第2図のI-I線に沿う断面図、第2図はセンサの上方より見た平面図、第3図は測定回路の回路図、第4図は湿度に対する感応体の抵抗値変化を示す図、第5図は湿度に対する測定回路の各部電圧変化を示す

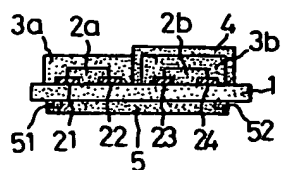
図、第6図はガス濃度に対する測定回路の各部電圧変化を示す図である。

- 1 …… 基板
- 2a、2b …… ガス感応体
- 3a、3b …… 多孔質絶縁膜
- 4 …… ガス酸化触媒膜
- 5 …… ヒータ
- 6 …… 測定回路

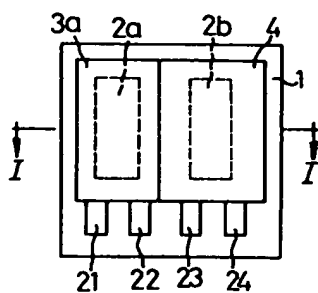
代理人 弁理士 伊 藤 求 馬



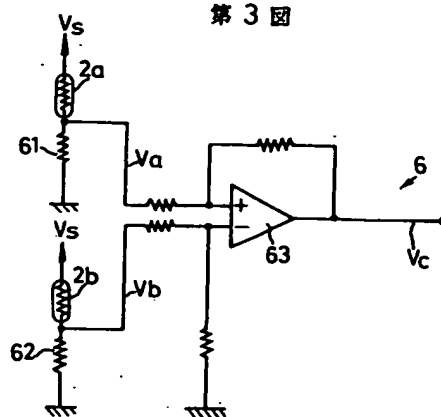
第1図



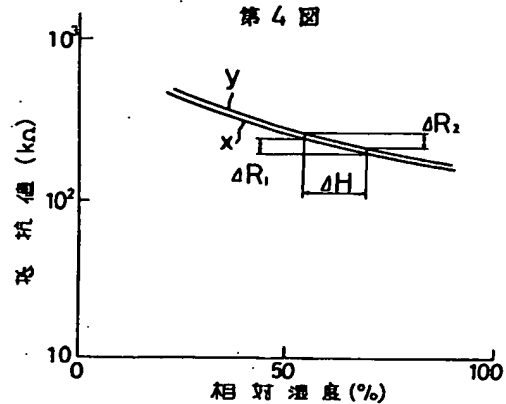
第2図



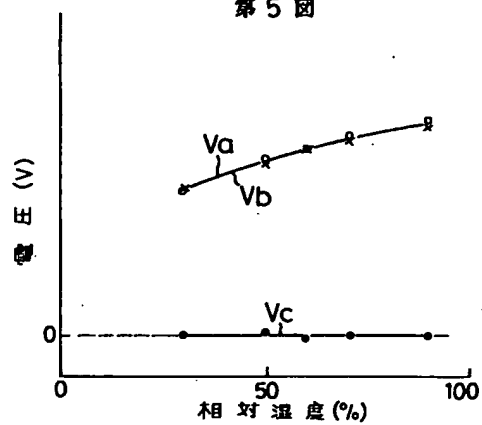
第3図



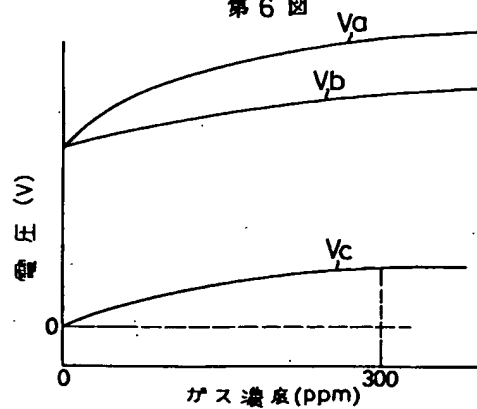
第4図



第5図



第6図



L9 ANSWER 87 OF 98 CA COPYRIGHT 2005 ACS on STN

AN 102:159753 CA

TI Gas sensor

PA Japan Auto Parts Industries Assoc., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.

PI JP 60014148 A2 19850124 JP 1983-123047 19830705

PRAI JP 1983-123047 19830705

AB A gas sensor (e.g., H or CO sensor) free from the adverse effects of moisture consists of the following: (1) a pair of gas-sensitive bodies from a metal oxide semiconductor (e.g., Pd or Pt activated SnO₂) sensitive to a reducing gas on a substrate; (2) a gas-blocking layer (which is permeable to moisture but not to reducing gases) on 1 of the gas-sensitive bodies; and (3) a measurement circuit which dets. the reducing gas based on the differences of the output of the gas-sensitive bodies. Addnl., a gas-oxidn. catalyst film such as Pt, Pd, Rh, and/or Ni can be provided on the gas-blocking layer. Optionally, the gas-blocking layer can consists of a porous insulator film from a metal oxide such as Al₂O₃ or MgO.

PAT-NO: JP360014148A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 60014148 A

TITLE: GAS SENSOR

PUBN-DATE: January 24, 1985

INVENTOR-INFORMATION: YAMAMOTO, MINORU; HATTORI, TADASHI; KONAKANO, SHINICHI

ASSIGNEE-INFORMATION: NIPPON SOKEN INC

APPL-NO: JP58123047

APPL-DATE: July 5, 1983

ABSTRACT:

PURPOSE: To realize high precision of the title sensor without influence of humidity by forming a pair of gas-sensitive bodies made of metal oxide semiconductor and sensible to reducible gas on a substrate.

CONSTITUTION: The gas-sensitive bodies 2a, 2b are formed at an interval on an upper surface of the substrate 1 made of ceramic. The bodies 2a, 2b have the same composition, to powder in which noble metals such as palladium or platinum are added to tin oxide of metal oxide semiconductor and activated, a binder such as silica sol, and flux are added to obtain the slurry state, the resulting product is printed on the substrate 1 and ignited to form the bodies 2a, 2b. The gas-sensitive bodies are covered respectively with porous insulating films 3a, 3b. The surface of the film 3b is covered with a film 4 of gas oxidizing catalyzer. Leading electrodes 21, 22, 23, 24 made of platinum and silver are extended from the bodies 2a, 2b. A heater 5 is formed at the under surface of the substrate 1.